

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-095619

(43)Date of publication of application : 08.04.1997

(51)Int.Cl.

C08L101/10
C08G 65/32
C08K 5/54

(21)Application number : 07-254030

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1995

(72)Inventor : WATABE TAKASHI
DOI TAKAO

(54) ROOM TEMPERATURE CURING COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a room temperature curing composition, comprising a specific polymer and a specified low-molecular polymer, having a sufficient low viscosity without deteriorating the flexibility of a cured product even when using an inorganic filler and useful as a sealing material, etc.

SOLUTION: This room temperature curing composition comprises (A) 100 pts.wt. polymer having 1-1.5 hydrolyzable silicon groups on the average in one molecule and 8000-50000 molecular weight and (B) 1-200 pts.wt. low-molecular polymer having 0.5-1.5 hydrolyzable silicon groups on the average in one molecule and 300-8000 molecular weight. Furthermore, both the main chains of the components (A) and (B) are essentially polyethers and the hydrolyzable silicon groups of the components (A) and (B) are represented by the formula $R_2-SiXaR_{13-a}$ [R1 is a 1-20C (substituted)monovalent organic group; R2 is a bivalent organic group; X is OH or a hydrolyzable group; (a) is 1-3]. The composition preferably contains further (C) a plasticizer, especially without containing a low-molecular one or preferably does not contain substantially the component (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3575132

[Date of registration] 16.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-95619

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	L T B		C 0 8 L 101/10	L T B
C 0 8 G 65/32	N Q J		C 0 8 G 65/32	N Q J
C 0 8 K 5/54	K C D		C 0 8 K 5/54	K C D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-254030

(22)出願日 平成7年(1995)9月29日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物およびその製造法

(57)【要約】

【課題】柔軟性を有する硬化物を与え、かつ低粘度の硬化性組成物を提供する。

【解決手段】1分子に平均して1～1.5の加水分解性ケイ素基を有する分子量8000以上50000以下の高分子重合体および高分子重合体100重量部に対し、1分子に平均して0.5～1.5個の加水分解性ケイ素基を有する分子量300以上8000未満の低分子重合体1重量部以上200重量部以下を混合してなる室温硬化性組成物。

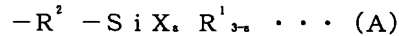
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子に平均して 1 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 8000 以上 50000 以下の高分子重合体 (I) および高分子重合体

(I) 100 重量部に対し、1 分子に平均して 0.5 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 300 以上 8000 未満の低分子重合体 (II) 1 重量部以上 200 重量部以下を含有する室温硬化性組成物。

【請求項 2】 高分子重合体 (I) の主鎖および低分子重合体 (II) の主鎖がともに本質的にポリエーテルである請求項 1 の室温硬化性組成物。

【請求項 3】 高分子重合体 (I) の加水分解性ケイ素基および低分子重合体 (II) の加水分解性ケイ素基がともに下記式 (A) で表される請求項 1 または 2 の室温硬化性組成物。



式 (A) 中、 R^1 は炭素数 1~20 の置換または非置換の 1 価の有機基であり、 R^2 は 2 価の有機基であり、X は水酸基または加水分解性基であり、a は 1~3 の整数である。

【請求項 4】 室温硬化性組成物が実質的に可塑剤を含有しない、請求項 1、2 または 3 の室温硬化性組成物。

【請求項 5】 室温硬化性組成物がさらに可塑剤を含有し、かつその可塑剤として低分子可塑剤を含有しない、請求項 1、2 または 3 の室温硬化性組成物。

【請求項 6】 1 分子に平均して 1 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 8000 以上 50000 以下の高分子重合体 (I) 100 重量部に対し、1 分子に平均して 0.5 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 300 以上 8000 未満の低分子重合体 (II) 1 重量部以上 200 重量部以下を混合することを特徴とする、室温硬化性組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており工業的に有用な方法である。

【0003】 このような重合体のうち、特に主鎖がポリエーテルである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】 そのような湿分硬化性の重合体としては、特開平 3-72527、特開平 3-47825 などに記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する湿分硬化性の重合体が挙げられる。このような末端に加水分解性基を有する重合体では、一般にその分子量が大きいほど、硬化物の柔軟性が増すが樹脂の粘度は高くなり、作

業性が著しく悪くなる。

【0005】 また、そのような重合体の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものとなる。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま重合体を低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

【0006】 そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用されている。しかし、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング材等を使用した場合シーリング部周辺の汚染や塗装後の表面汚染、接着性への悪影響を及ぼす欠点がある。

【0007】 そのような欠点を解消する目的で加水分解性ケイ素基を有する湿分硬化性の重合体に対して、硬化物の柔軟性を低下させることなく、移行性の非常に低い反応性の可塑剤を添加してなる硬化性組成物が特開平 5-59267 に提案されている。しかしシーリング材等への使用においては、より柔軟性の高く、伸びの良い特性で表面に塗装した際、表面の汚染性が改善された硬化性組成物が求められている。また、普通、実際のシーリング材や接着剤といった配合においては各種の無機充填剤が使用されるが、充填剤の使用は硬化物の物性を硬くするため、重合体自身の柔軟性が一層必要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、硬化性組成物の粘度を低下させることができ、無機充填剤を使用しても柔軟かつ、伸び特性が良好な硬化物を与え、しかも移行性の非常に低く、表面塗膜を汚染しない添加剤を検討した結果、本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、1 分子に平均して 1 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 8000 以上 50000 以下の高分子重合体 (I) および高分子重合体 (I) 100 重量部に対し、1 分子に平均して 0.5 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 300 以上 8000 未満の低分子重合体 (II) 1 重量部以上 200 重量部以下を含有する室温硬化性組成物、および、1 分子に平均して 1 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 8000 以上 50000 以下の高分子重合体 (I) 100 重量部に対し、1 分子に平均して 0.5 個以上 1.5 個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量 300 以上 8000 未満の低分子重合体 (II) 1 重量部以上 200 重量部以下を混合することを特徴とする、室温硬化性組成物の製造法、である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明で使用する高分子重合体 (I) および低分子重合体 (II) はともに、分子の主鎖は本質的にポリエーテルからなることが好ましい。

【0011】 このような重合体は水酸基含有ポリエーテ

ルに適当な方法で加水分解性ケイ素基を導入することによって得られるものが好ましい。

【0012】このような重合体は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627、特公昭46-30711、特公昭45-36319、特公昭46-17553などに提案されている。

【0013】水酸基含有ポリエーテルは、開始剤および触媒の存在下アルキレンオキシドなどのモノエポキシドを重合させて得られる。

【0014】開始剤としては1~10個の活性水素を有する化合物が好ましい。2~10個の活性水素を有する化合物としてはポリヒドロキシ化合物が好ましく、2~8個、特に2~4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物が好ましい。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュークロースおよびこれらにモノエポキシドを反応させて得られる目的物より低分子量のポリオールがある。これらは1種単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0015】また、1個の活性水素を有する化合物としては、たとえばアリルアルコールのような、不飽和基含有モノヒドロキシ化合物が好ましい。さらに、特に低分子重合体(II)を製造する場合は、炭素数1~20の脂肪族、脂環族および芳香族のモノオール、チオール、2級アミン、カルボン酸等が使用できる。

【0016】モノエポキシドとしては、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エチレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどがある。プロピレンオキシドが特に好ましい。

【0017】触媒としては、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリンなど触媒が挙げられる。

【0018】特に好ましい水酸基含有ポリエーテルはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオールおよびポリオキシプロピレンヘキサオールである。また、下記(1)や(4)の方法に用いる場合、ポリオキシプロピレングリコールモノアリルエーテルなどのオレフィン末端のポリエーテルも使用できる。

【0019】加水分解性ケイ素基は、湿分で加水分解および架橋反応が起こるケイ素基であればよい。ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有するケイ素含有基が使用できる。たとえば、式(A)で表される基が好ましい。

【0020】 $-R^2-SiX_nR^1_{3-n} \cdots (A)$

【0021】式(A)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、 R^2 は2価の有機

基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1~3の整数である。

【0022】式(A)中の R^1 としては、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などが特に好ましい。

【0023】Xは水酸基または加水分解性基であり、加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基がある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下が好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが例示できる。aは1~3の整数であり、2または3が好ましい。

【0024】次に重合体(I)および(II)の製造法について説明する。これら重合体は、下記(1)~

(4)のような方法により水酸基含有ポリエーテルの末端に加水分解性ケイ素基を導入して製造される。

【0025】(1)水酸基末端ポリエーテルの末端に不飽和基を導入したものと式(B)で表される水素化ケイ素化合物を触媒の存在下反応させる方法。ただし、式(B)中 R^1 、X、aは式(A)における同じである。

【0026】 $HSiX_nR^1_{3-n} \cdots (B)$

【0027】ここで、水酸基末端ポリエーテルの末端に不飽和基を導入したものは水酸基末端ポリエーテルの末端の1個以上に不飽和基を導入したものである。この方法としては、水酸基末端ポリエーテルの末端水酸基OHをOM(Mはアルカリ金属)とした後、塩化アリル等の不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる方法または不飽和基および水酸基と反応しうる官能基を有する化合物を水酸基末端ポリエーテルと反応させて、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法がある。

【0028】さらに、水酸基末端ポリエーテルの製造においてモノエポキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有モノエポキシドを共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法や開始剤として末端不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を用いることによって得られる。

【0029】(2)イソシアネート基と式(A)で表される加水分解性ケイ素基を有する化合物を水酸基末端ポリエーテルと反応させる方法。

【0030】(3)水酸基末端ポリエーテルとトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(C)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

【0031】 $R^1_{a-1}-SiX_a-R^3W\cdots(C)$

【0032】ただし、式(C)中 R^1 、 X 、 a は式

(A)におけると同じであり、 R^3 は2価の有機基であり、 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基である。

【0033】(4)水酸基末端ポリエーテルの末端に不飽和基を導入したものの不飽和基と、 W がメルカプト基である式(C)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0034】特に低分子重合体(II)の製造においては、加水分解性ケイ素基以外の分子末端基は、不活性な有機基であってもよい。たとえば、末端不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を開始剤として製造したポリエーテルモノオールを原料として、末端不飽和基を加水分解性ケイ素基に、その末端水酸基は塩化ベンゾイルと反応させるなどの方法で不活性な有機基に変換することにより製造してもよい。

【0035】本発明における高分子重合体(I)は、1分子に平均して1個以上1.5個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量8000以上50000以下の高分子重合体である。高分子重合体(I)の1分子あたりの分子末端基数は2~8が好ましく、2~4が特に好ましい。

【0036】高分子重合体(I)の分子量は8000以上50000以下である。該有機重合体の分子量が8000より低い場合は硬化物の伸びが低くなり、分子量が50000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は10000~40000であることが好ましく、10000~30000であることが特に好ましい。

【0037】なお高分子重合体(I)および低分子重合体(II)の分子量は、原料である水酸基末端ポリエーテルの水酸基価換算分子量に基づいて算出される。

【0038】低分子重合体(II)は、1分子に平均して0.5個以上1.5個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量300以上8000未満の低分子重合体である。低分子重合体(II)における加水分解性ケイ素基数は分子鎖中に平均して0.5個以上1.2以下が好ましい。なお、低分子重合体(II)1分子あたりの分子末端基数は2~8が好ましく、2~4が特に好ましい。

【0039】低分子重合体(II)の分子量は300以上8000未満である。分子量が8000以上の場合、減粘剤としての効果が低くなる。300~6000が好ましく、2000~4000がより好ましい。

【0040】低分子重合体(II)は、非移行性の反応性減粘剤または可塑剤としての役割を果たす。

【0041】本発明では高分子重合体(I)100重量部に対して、低分子重合体(II)を1重量部以上200重量部以下使用する。1~100重量部が好ましく、

1~80重量部が特に好ましい。

【0042】本発明では、高分子重合体(I)に対して、低分子重合体(II)を混合して使用することが好ましい。

【0043】本発明の組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、添加剤、さらに必要ならば溶剤、可塑剤等を含むことができる。

【0044】硬化触媒としては下記の化合物が使用できる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス-2-エチルヘキソエート等の金属塩、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン等の脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジン等の複素環式アミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物。

【0045】ジオクチル酸錫、ジナフテン酸錫、ジステアリン酸錫等の2価の錫と上記アミン類の混合物。

【0046】ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレートおよび下記のカルボン酸型有機錫化合物およびこれらのカルボン酸型有機錫化合物と上記のアミン類との混合物。 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC(=O)CH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC(=O)CH=CHCOOC_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OC(=O)CH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OC(=O)CH=CHCOOC_8H_{17}-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OC(=O)CH=CHCOOC_8H_{17}-iso)_2$ 。

【0047】下記の含硫黄型有機錫化合物。 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OC(=O)CH_2S)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-iso)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-iso)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17}-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2SnS$ 。

【0048】 $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$ 等の有機錫オキシド、およびこれらの有機錫オキシドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物。

【0049】下記等のキレート錫化合物およびこれらの錫化合物とアルコキシシランとの反応生成物(ただし、 $acac$ はアセチルアセトナト配位子)。 $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(C_8H_{17}O)Sn(acac)$ 。

【0050】下記の錫化合物。 $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OC(=O)CH_3)(n-C_4H_9)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(n-C_4H_9)_2$ 。

【0051】充填剤としてはたとえば公知の下記の充填剤が使用できる。表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、さらにこれを微粉末化した平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム、平均粒径 $1\sim 20\mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【0052】充填剤の使用量は高分子重合体(I)と低分子重合体(II)の合計に対して $1\sim 1000$ 重量%、特に $50\sim 250$ 重量%が好ましい。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0053】本発明における室温硬化性組成物はそれ自体で十分に低粘度であり、可塑剤を実質的に使用しないことが好ましいが、可塑剤を使用してもよい。

【0054】可塑剤としては、たとえばフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルエステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪酸カルボン酸アルキルエステル類；ペンタエリスリトールエステル等のグルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0055】しかし、このような可塑剤のうち、低分子可塑剤は本発明の室温硬化性組成物硬化後ブリードアウトしやすいという問題があるので、低分子可塑剤は使用しないことが好ましい。すなわち、本発明の室温硬化性組成物がさらに可塑剤を含有し、かつその可塑剤として低分子可塑剤を含有しないことが好ましい。低分子可塑剤とは化合物自体が低分子量であり、かつ反応性基を有しない可塑剤を指す。たとえばフタル酸アルキルエステル類である。

【0056】また、本発明の組成物においては、硬化物の物性や硬化性を調節する目的で加水分解性ケイ素化合物を任意に添加してもよい。そのような化合物としては具体的にはテトラメチルシリケート、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシランなどやこれらのメトキシ基がエトキシ基に置換された化合物などが例示できるがこれらに限定されない。

【0057】添加剤としては、チキソ性付与剤、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等や各種のシランカップリング剤といった接着付与剤、顔料、各種の安定剤、オリゴエステルアクリレートのような表面改質を目的とした光硬化性化合物等が挙げられる。また、粘度を調製する目的で溶剤を使用することもできる。

【0058】本発明の室温硬化性組成物はシーリング材、特に弾性シーリング材、接着剤として使用できる。

【0059】

【実施例】以下に具体例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下において部は重量部を示す。例1~4は低分子重合体a~dの製造例、例5~9は高分子重合体A~Eの製造例、例10~13は本発明の実施例、例14~18は比較例である。

【0060】[例1] 2-エチルヘキサノールを開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシプロピレンモノオールを製造した。次いで末端水酸基の95%をアリルオキシ基とした後、さらに塩化白金酸を触媒として、アリル基に対して80%当量のメチルジメトキシシランを反応させて、メチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量約5000の重合体aを合成した。粘度は 25°C で 1100cP であった。

【0061】[例2] 2-エチルヘキサノールを開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させてポリオキシプロピレンモノオールを製造した。さらにこれに等モルのメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートを反応させ、分子量約4000の重合体bを合成した。粘度は 25°C で 1050cP であった。

【0062】[例3] アリルアルコールを開始剤として、プロピレンオキシドを反応させて分子量2000のポリオキシプロピレンモノオールを製造した。続いてトリエチルアミン存在下、水酸基と等モルの塩化ベンゾイルと反応させた。反応混合物を5倍量のヘキサンで希釈し水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除き、ヘキサンを留去して一方の末端がベンゾイルオキシ基のモノアリル体を得た。次に、塩化白金酸を触媒として、アリル基に対して80%当量のメチルジメトキシシランと反応させ、メチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量2200の重合体cを合成した。粘度は 25°C で 700cP であった。

【0063】[例4] ブタノールを開始剤として、プロピレンオキシドを反応させて、分子量6000のポリオキシプロピレンモノオールを製造した。末端水酸基の93%をアリルオキシ基とした後、アリル基に対して95%当量のジメチルエトキシシランを反応させて、ジメチルエトキシシリルプロピル基を有する分子量約6000の重合体dを合成した。粘度は 25°C で 2500cP であった。

【0064】〔例5〕エチレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを反応させ、末端に1分子あたり平均1.2個のメチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量約18000の重合体Aを合成した。

【0065】〔例6〕エチレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを反応させ、末端に1分子あたり平均1.7個のメチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量約18000の重合体Bを合成した。

【0066】〔例7〕グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを反応させ、末端に1分子あたり平均1.8個のメチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量約18000の重合体Cを合成した。

【0067】〔例8〕グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを反応させ、末端に1分子あたり平均2.4個のメチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量約18000の重合体Dを合成した。

【0068】〔例9〕グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを反応させ、末端に1分子あたり平均2.4個のメチルジメ

トキシシリルプロピル基を有する分子量約30000の重合体Eを合成した。

【0069】〔例10～18〕高分子重合体A～Eと低分子重合体a～d（またはフタル酸ジオクチル：DO P）を表1に記載の割合で混合して混合液を得、25℃における粘度（単位はcP）を測定した。表中、P-S iは高分子重合体の1分子あたりの加水分解性ケイ素基の数を示す。

【0070】該混合液160部に対して、炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、白艶華CCR）75部、炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、ホワイトンSB）75部、二酸化チタン30部、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の混合物、チバガイギー社製、チヌビンB75）2部、光硬化性樹脂（東亜合成化学工業社製、アロニクスM6020）5部、シランカップリング剤（信越化学工業社製、製KBM603）2部、水添ひまし油1部、およびジブチル錫ビスアセチルアセトナート（日本化学産業社製、ナーセムスズ）2部を加えて水分の混入しない条件下で混練し、均一な混合物とした。

【0071】厚さ約2mmのシートを作成し、20℃で7日間、ついで50℃で7日間養生硬化させた後、JIS3号ダンベルで打ち抜いたものの、50%モジュラス（ M_{50} 、単位： kg/cm^2 ）、破断強度（単位： kg/cm^2 ）、伸び（%）を測定した。

【0072】また、厚さ約1cmのシートを作成し、養生硬化させた後、溶剤系アルキッド塗料（ロックペイント社製、ハウスペイント）を塗布して、70℃で1週間加熱した後、屋外に暴露し、1ヶ月後に塗装表面の汚れ状況を観察した。評価は○：若干汚れが付着しているがきれいなもの、×：埃等の付着が顕著で汚れているもの、とした（塗装表面の汚染性）。

【0073】さらに、該混合物を養生硬化させて得た硬化物の柔軟性を、○：一液低モジュラスシーリング材として適当な柔軟性を有する、×：一液低モジュラスシーリング材としては硬すぎる、として評価した。これらの結果も併せて表1に示す。

【0074】

【表1】

11

12

例		10	11	12	13	14	15	16	17	18
重 合 体	A	70	70	70	70			70		
	B					70	70		70	
	C	30	30	30	30			30		
	D					30	30		30	
	E									100
	P-Si	1.38	1.38	1.38	1.38	1.91	1.91	1.38	1.91	2.4
重 合 体	a	60				60				60
	b		60							
	c			60						
	d				60					
DOP									60	60
粘度		9700	9600	9500	10000	9800	15000	7000	7000	28000
M ₅₀		1.0	1.1	1.3	0.9	1.9	2.5	0.8	1.7	2.0
破断強度		5.8	6.0	6.5	5.5	8.3	9.5	5.5	7.9	8.5
伸 び		830	810	790	820	750	650	820	770	750
塗装表面 の汚染性		○	○	○	○	○	○	×	×	○
柔軟性		○	○	○	○	×	×	○	×	×

【0075】

【発明の効果】本発明の室温硬化性組成物は十分に粘度が低く、かつ、無機充填剤を使用しても、硬化物の柔軟性を低下させない。しかも本発明で使用する低分子重合 30

体は移行性が非常に低いため、本発明の組成物をシーリング材等を使用した場合シーリング部周辺や塗装表面の汚染や接着性への悪影響を及ぼすことがない。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成14年4月2日(2002. 4. 2)

【公開番号】特開平9-95619
 【公開日】平成9年4月8日(1997. 4. 8)
 【年通号数】公開特許公報9-957
 【出願番号】特願平7-254030
 【国際特許分類第7版】

C08L 101/10 LTB
 C08G 65/32 NQJ
 C08K 5/54 KCD

【FI】

C08L 101/10 LTB
 C08G 65/32 NQJ
 C08K 5/54 KCD

【手続補正書】

【提出日】平成13年12月27日(2001. 12. 27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】1分子に平均して1個以上1.5個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量8000以上50000以下の高分子重合体(I)および高分子重合体

(I)100重量部に対し、1分子に平均して0.5個以上1.5個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量300以上8000未満の低分子重合体(II)1重量部以上200重量部以下を含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】高分子重合体(I)の主鎖および低分子重合体(II)の主鎖がともに本質的にポリエーテルである請求項1に記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】室温硬化性組成物が実質的に可塑剤を含有しない、請求項1または2に記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】室温硬化性組成物がさらに可塑剤を含有し、かつその可塑剤として低分子可塑剤を含有しない、請求項1または2に記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】1分子に平均して1個以上1.5個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量8000以上50000以下の高分子重合体(I)100重量部に対し、1分子に平均して0.5個以上1.5個以下の加水分解性ケイ素基を有する分子量300以上8000未満の低分子重合体(II)1重量部以上200重量部以下を混合することを特徴とする、室温硬化性組成物の製造法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており工業的に有用な方法である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】このような重合体のうち、特に主鎖がポリエーテルである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等に利用する場合好ましい特性を備えている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】そのような欠点を解消する目的で加水分解性ケイ素基を有する湿分硬化性の重合体に対して、硬化物の柔軟性を低下させることなく、移行性が非常に低い反応性の可塑剤を添加してなる硬化性組成物が特開平5-59267に提案されている。しかしシーリング材等への使用においては、より柔軟性の高く、伸びの良い特性で、表面に塗装した際、表面の汚染性が改善された硬化性組成物が求められている。また、普通、実際のシーリング材や接着剤といった配合においては各種の無機充填剤が使用されるが、充填剤の使用は硬化物の物性を硬くするため、重合体自身の柔軟性が一層必要である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、硬化性組成物の粘度を低下させることができ、無機充填剤を使用しても柔軟でかつ、伸び特性が良好な硬化物を与え、しかも移行性が非常に低く、表面塗膜を汚染しない添加剤を検討した結果、本発明に至った。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】特に低分子重合体（I I）の製造においては、加水分解性ケイ素基以外の分子末端基は、不活性な有機基であってもよい。たとえば、末端不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を開始剤として製造したポリエーテルモノオールを原料として、末端不飽和基を加水分解性ケイ素基に、末端水酸基を塩化ベンゾイルと反応させるなどの方法で不活性な有機基に、変換することにより製造してもよい。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】硬化触媒としては下記の化合物が使用できる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ピスマストリス-2-エチルヘキサノエート等の金属塩、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン等の脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジン等の複素環式アミン類、メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】充填剤としてはたとえば公知の下記の充填

剤が使用できる。表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、さらにこれを微粉末化した平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ の軽質炭酸カルシウム、平均粒径 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くすみ澱粉、もみ澱粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】可塑剤としては、たとえばフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルエステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸アルキルエステル類；ペンタエリスリトールエステル等；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】【例3】アリルアルコールを開始剤として、プロピレンオキシドを反応させて分子量2000のポリオキシプロピレンモノオールを製造した。続いてトリエチルアミンの存在下、水酸基と等モルの塩化ベンゾイルと反応させた。反応混合物を5倍量のヘキサンで希釈し水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除き、ヘキサンを留去して一方の末端がベンゾイルオキシ基のモノアリル体を得た。次に、塩化白金酸を触媒として、アリル基に対して80%当量のメチルジメトキシシランと反応させ、メチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量2200の重合体cを合成した。粘度は25℃で700cPであった。